

Bei einem Reduktionsversuch wurden 0.5 g Substanz in wenig Methanol gelöst, nach Zusatz von einigen ccm 20-proz. Salzsäure und von Zinkspänen zunächst 10 Min. auf dem Drahtnetz und dann 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde von dem unverbrauchten Zink abgossen und unter Zusatz von Wasser auf ein kleines Volumen eingedampft. Die sich abscheidenden Krystalle zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 120° und die Eigenschaften des Trioxyds.

4.965 mg Sbst. (Schmp. 82°): 0.339 mg Verlust im Vak. — 4.617 mg Sbst. (im Vak. getr.): 10.455 mg CO₂, 0.182 mg H₂O. — 0.0102 mg Sbst.: 0.0999 mg BaSO₄.

C₁₂H₁₀O₃S + H₂O. Ber. H₂O 7.14. Gef. H₂O 6.84.

C₁₂H₁₀O₃S. Ber. C 61.58, H 4.27, S 13.63. Gef. C 61.6, H 4.38, S 13.33.

Mol.-Gew. nach Rast Ber. 234. Gef. 243.

β-Diphenylsulfon.

Die aus verd. Methanol krystallisierte Substanz enthält nach den bisherigen Analysen 1/2 Mol. Krystallwasser²⁾, das sich durch Erwärmen auf 100—120° nicht entfernen läßt. Eine neuerdings ausgeführte Verbrennungsanalyse ergab nun, daß das Krystallwasser auch im Hochvakuum nicht verschwindet; es ist also sehr fest gebunden. Der Siedepunkt des Sulfons liegt bei 390° (unkorr.).

5.13 mg Sbst. (im Hochvakuum getr.): 11.94 mg CO₂, 2.20 mg H₂O.

C₁₂H₁₀O₂S + 1/2 H₂O. Ber. C 63.44, H 4.84. Gef. C 63.47, H 4.77.

349. Endre Berner und Arnfinn Hjulstad: Über den Einfluß der Gefäßwände auf den Verlauf alkoholytischer Reaktionen. (Vorläufige Mitteil.)

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Oslo.]

(Eingegangen am 24. August 1937.)

Während seiner Untersuchungen über die alkoholytische Aufspaltung der Kohlehydrate, hat der eine von uns (E. B.) gefunden, daß die Qualität der verwendeten Glasröhren und der Reinheitsgrad der Glasoberfläche von großer Bedeutung für den Verlauf der Reaktion sind¹⁾. Dies hat uns veranlaßt, den Einfluß der Gefäßoberfläche näher zu untersuchen. Zunächst haben wir den Verlauf einiger alkoholytischen Umsetzungen außer in gewöhnlichen Durobax-Glasröhren auch in Röhren aus säurefestem Stahl untersucht.

Die verwendeten Stahlröhren bestehen aus einem austenitischen Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl „Sandvik 2R3“. Alle Oberflächen, mit denen die Reaktionsmischung in Berührung kommt, sind hochgradig poliert; um den Zustand der Oberflächen kontrollieren zu können, und auch zwecks besserer Reinigungsmöglichkeit, sind die Röhren an beiden Enden mit Schraubverschlüssen versehen. Eine gute Dichtung wird durch Packungsringe aus reinem Silber oder Gold erreicht. Die Konstruktion der Röhren, die von „A/S Thunes Mekaniske Verksted“, Oslo, hergestellt werden, hat sich

²⁾ B. 62, 134 [1929].

¹⁾ vergl. z. B. B. 66, 1077 [1933].

als sehr zweckmäßig erwiesen und sei daher in nebenstehender Figur wiedergegeben. Die Röhren werden bei einem Druck von 200 Atm. geprüft. Sie sind so groß (innerer Durchmesser 30 mm, nutzbare Länge 620 mm), daß sie auch als Autoklaven für die Erhitzung der Glasröhren dienen können. Die Durobax-Röhren vertragen nämlich, wenn sie Methanol enthalten, nur selten den Druck, der bei Temperaturen über 200° entsteht. Wir verbringen daher die zu erhitzenden Glasröhren immer in eine Stahlröhre, in der sich etwas Methanol befindet. Erhitzt wird in einem elektrischen Schießofen.

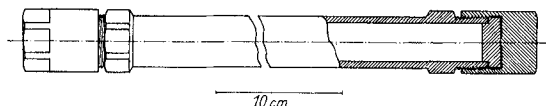


Fig. 1. Druckrohr aus säurefestem Stahl.

Bei den Alkoholyserversuchen zeigte es sich schnell, daß jeder Fremdstoff aufs peinlichste ferngehalten werden muß, um den Einfluß der Rohrwände beurteilen zu können. Anfangs verbergen sogar die schwer zu entfernenden Verunreinigungen ganz das wirkliche Verhältnis zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit im Glas- und im Stahlrohr. Als wir aber für die Versuche Heptamethyl- β -methyl-lactosid benutzten, das sich durch abwechselnde Destillation im Hochvakuum und Krystallisation aus Petroläther sorgfältig reinigen ließ, konnten wir einwandfrei feststellen, daß die Alkoholysen im Stahlrohr fast doppelt so schnell verläuft wie im Glasrohr. Da die Darstellung genügender Mengen des methylierten Lactosids in reinem Zustand sehr zeitraubend ist, müssen wir auf die Einzelheiten der Alkoholysen dieser Substanz bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen.

Als in reinem Zustand leicht zugängliches Glucosid haben wir sodann β -Phenolglucosid benutzt, das beim Erhitzen in Methanol eine alkoholische Spaltung nach folgender Gleichung erleidet:



Auf 1 Mol. Glucosid wurden immer 100 Mol. Methanol verwendet. Die Bestimmung der Umsetzung geschah durch Ausfällen des freigemachten Phenols mit Brom und Wägung des getrockneten Bromphenols. Nach 21-stdg. Erhitzen auf 205—210° waren im Glasrohr 47.5%, im Stahlrohr 86.9% des Glucosids gespalten.

Auch die Beobachtung des Drehungsvermögens vor und nach dem Erhitzen zeigte diesen großen Unterschied in der Umsetzungsgeschwindigkeit. Vor dem Erhitzen war die abgelesene Drehung im 2-dm-Rohr -7.90° , nach dem Erhitzen im Glasrohr $+1.30^\circ$ und im Stahlrohr $+7.30^\circ$. Die Alkoholysen ist also mit einer Waldenschen Umkehrung verbunden. Zu demselben Ergebnis kamen W. Voss und W. Wachs²⁾, die die Alkoholysen der Phenolglucoside in Chlormethyl und Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol untersuchten. Wir haben übrigens die Umkehrung durch Auskrystallisieren von α -Methylglucosid festgestellt, das durch Drehwert und Schmelzpunkt identifiziert wurde. Eine Berechnung zeigt allerdings, daß die Waldensche Umkehrung in den beschriebenen Versuchen nicht vollständig stattgefunden

²⁾ A. 522, 240 [1936].

hat. Bei einem anderen Versuche im Stahlrohr, wo die Umsetzung wegen niedriger Temperatur nur 32.5% betrug, war aber α -Methylglucosid allein entstanden.

Um die alkoholytische Aufspaltbarkeit der Bindungen zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen in Abhängigkeit von den daran sitzenden Gruppen kennenzulernen, haben wir Umesterungen mit Methanol untersucht. Über die mit verschiedenen Estern erhaltenen Ergebnisse soll an anderer Stelle berichtet werden. Hier sei nur erwähnt, daß auch die Geschwindigkeit dieser Reaktion eine auffallend große Abhängigkeit von dem Material des Gefäßes zeigt. Beispielsweise waren nach 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol. Benzylacetat mit 100 Mol. Methanol im Glasrohr 37.1%, im Stahlrohr 74.3% Ester umgesetzt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Alkoholyse des β -Phenolglucosids.

Das nach dem Verfahren von B. Helferich und E. Schmitz-Hillebrecht³⁾ durch Schmelzen von Pentacetyl-glucose mit Phenol unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure und nachfolgendes Desacetylieren dargestellte β -Phenolglucosid wurde durch mehrfache Krystallisationen aus Wasser gereinigt. Schmp. 145°. Drehung in Wasser $[\alpha]_D^{20}$: -71.0° ($p = 2.4$) und in Methanol -65.2° ($p = 5.4$).

Es wurden zwei Lösungen von je 2.56 g Glucosid in 32 g acetonfreiem, frisch über Kalk destilliertem Methanol bereitet. Die abgelesene Drehung der Lösungen im 2-dm-Rohr war -7.90° . Die eine Lösung wurde in ein ungebrauchtes, zuerst mit lauwarmem Wasser, dann mit Methanol gereinigtes Rohr aus Durobaxglas gefüllt, die andere in eine der oben beschriebenen Stahlröhren. Nach Vertreiben der Luft durch Stickstoff wurde die Röhre geschlossen und 21 Stdn. auf 205—210° erhitzt. Die Lösung in dem Glasrohr war nach dem Erhitzen kaum gefärbt und zeigte im 2-dm-Rohr eine Drehung von $+1.30^\circ$. Die im Stahlrohr erhitzte Lösung war ganz schwach gelb und zeigte α_D : $+7.30^\circ$.

Nach Verdünnung mit Wasser auf 100 ccm wurden 10 ccm der Lösung in 40 ccm gesättigtes Bromwasser, in dem 1 g Natriumacetat gelöst war, gegossen. Das ausgefällte Tribromphenolbrom wurde nach 10 Min. in einem Glasfiltertiegel gesammelt, mit bromhaltigem Wasser gewaschen und im Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Eine Kontrolle mit reinem Phenol zeigte, daß die Ergebnisse etwa 1.5% zu niedrig ausfallen; die folgenden Werte sind daher entsprechend korrigiert.) 10 ccm Lösung aus dem Glasrohr ergaben 0.1945 g Tribromphenolbrom. Hieraus berechnet sich die ganze umgesetzte Menge des Phenolglucosids auf 1.215 g. Die entsprechenden Zahlen für die Lösung aus dem Stahlrohr sind 0.3560 g Tribromphenolbrom und 2.225 g Phenolglucosid. Im Glasrohr wurden folglich 47.5% und im Stahlrohr 86.9% des Glucosids umgesetzt.

Die nicht für die Analyse verwendeten Anteile der Lösungen wurden eingengt, das Phenol mit Äther entfernt und der Rückstand in heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen krystallisierte α -Methylglucosid aus. Schmp. 166°; 0.1005 g Sbst. in 5.095 g Wasser, 2-dm-Rohr, α_D^{20} : $+6.20^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: $+157.1^\circ$.

³⁾ B. 66, 378 [1933].

Umesterung von Benzylacetat mit Methanol.

Zwei Lösungen mit je 2 g Benzylacetat in 53.5 ccm Methanol (1 Mol. Ester auf 100 Mol. Methanol) wurden, wie oben beschrieben, in einem Glas- und einem Stahlrohr 10 Stdn. auf ungefähr 210° erhitzt. Die beiden Lösungen blieben dabei ganz farblos. Das Verfahren bei der Analyse war folgendes: Die erhitzte Lösung wurde unter bestimmten Bedingungen destilliert, bis das Destillat 45 ccm betrug. In 10 ccm des Destillates wurde durch Verseifen mit Natronlauge und Zurücktitrieren mit n_{10} -Salzsäure die Menge des Essigsäure-methylesters bestimmt. Als Blindprobe diente das Destillat von 53.5 ccm Methanol, das dieselbe Menge Benzylacetat enthielt, die nach einer vorläufigen Bestimmung in der Versuchslösung noch zugegen war. Umgerechnet auf das ganze Volum der Lösung war der Verbrauch von Natronlauge beim Glasrohr 49.5 ccm und beim Stahlrohr 99.0 ccm n_{10} -NaOH. Im Glasrohr waren daher 37.1% und im Stahlrohr 74.3% des Benzylacetats umgeestert.

Die Untersuchung wurde von Det Videnskapelige Forskningsfond av 1919 unterstützt.

350. Hermann Leuchs: Bemerkungen zu einer Arbeit „Strychninolon und seine Derivate“ von M. Kotake und T. Mitsuwa¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. August 1937.)

Die Genannten befassen sich mit der von H. Leuchs und seinen Mitarbeitern²⁾ gefundenen Spaltung der Strychninolsäure in Glykolsäure und Strychninolon, das weiterhin von uns in drei verschiedenen isomeren Formen erhalten wurde. Diese, als a, b und c bezeichnet, haben wir völlig gekennzeichnet, nicht nur durch die Schmelzpunkte, sondern auch durch ihre Drehungen, durch Acetylierung, Hydrierung, Hydrolyse durch Salzsäure und durch die Permanganat-Oxydation. Sie hatte Stoff a und c in kristallisierte, unter sich verschiedene Säuren verwandelt, die b-Form aber in kein definiertes saures Produkt.

K. und M. erklären nun die a-Form für ein Gemisch. In der Tat ist das Rohprodukt der Alkali-Spaltung nicht einheitlich. Es kann unter Umständen etwas von der b-Form enthalten und sicher, vielleicht stets, finden sich in ihm etwa 5% Dihydro-strychninolon-a, (Schmp. 270°), das nach der Oxydation des Acetylderivates stets mit Essigsäure verbunden unangegriffen im Aceton gefunden wurde³⁾, wenn das nichthydrierte Derivat so entfernt worden war.

K. und M. aber zerlegen das Roh-Strychninolon-a in zwei Fraktionen von den Schmelzpunkten 224° und 238—240°, die zwei Isomeren α und β entsprechen sollen. Beide geben dasselbe Dihydro-Derivat, das wir schon vorher aus der a-Form (Schmp. 231°) dargestellt hatten. Daher ist anzu-

¹⁾ Bull. chem. Soc. Japan **11**, 231 [1936].

²⁾ Die Angabe „Leuchs and others“ ist mißverständlich.

³⁾ B. **47**, 1560 [1914]; **68**, 109 [1935].